

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

O.S.I.M.  
COLECTIA - RO  
Nr. Inv. 67.765

ROMÂNIA

BREVET DE INVENTIE <sup>(19)</sup> RO <sup>(11)</sup> 100113

OFICIUL DE STAT  
PENTRU  
INVENTII ȘI MARCI

(12)

DESCR荆IREA INVENTIEI

(21) Cerere de brevet nr. : 131071

(22) Data înregistrării : 18.02.87

(61) Complementară la inventia  
brevet nr. :

(45) Data publicării : 21.03.91

(86) Cerere interna荆ională (PCT) n.  
nr. : data :

(37) P.R. : cerere de crit interna荆ionale :  
nr. : data :

(89)

(51) Int. CL<sup>4</sup> : B 01 J 23/78 ;

B 01 J 27/232 ;

B 01 J 35/02//

C 07 C 1 04

(40) Prioritate

(32) Data :

(33) Țară :

(31) Certificat nr. :

(71) Solicitant : Institutul Central de Chimie, - Institutul de Energetică Chimică și Biochimică, București

(73) Titular : Combinatul Chimic, Craiova

(72) Inventator : chim. Ciobanu Cornelia, ing. Teodorescu Cristian, chim. Ilie Ioana, ing. Zamfirescu Elena,  
ing. Geiculescu Oit Emil, ing. Milea Aurel, ing. Pop Grigore, ing. Muscă Gavril,  
ing. Pop Oliviu, București

(54) Procedeu de obținere a unui catalizator specific hidrogenării monoxidului de carbon la hidrocarburi lichide cu un conținut bogat în *alfa*-olefine

(57) Rezumat

Inventia se referă la un procedeu de obținere a unui catalizator specific hidrogenării monoxidului de carbon la hidrocarburi lichide cu un conținut bogat în *alfa*-olefine, care folosește numai *alfa*-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obținut prin descompunerea hidrotermală a *alfa*-FeOOH, la temperaturi de 180...210°C în autoclave cu agitare, în sistem

5

solid în suspensie la volum constant și o presiune a vaporilor de apă de 16...18 at corespunzătoare temperaturii de lucru, care împreună cu carbonat de potasiu cristalin și cu apă formează o pastă plastică extrudabilă care se supune înainte de extrudere unei măștxări intense execuțată timp de minimum 30...60 min.

(19) RO (11) 100113

Invenția de față, se referă la un procedeu de obținere a unui catalizator specific hidrogenării selective a monoxidului de carbon la hidrocarburi lichide cu un conținut bogat în alfa-olefine.

Este cunoscut că la sinteza de hidrocarburi lichide prin hidrogenarea monoxidului de carbon (reacție denumită Fischer-Tropsch), catalizatorul are un rol deosebit de important în obținerea unor anumiți produși de reacție, a unor anumite purități de produs, precum și în desfășurarea reacției și-a procesului.

Sunt cunoscuți catalizatorii clasici, proprii sintezei Fischer-Tropsch, care pot fi clasificați, în principiu, în două mari grupe, și anume :

– catalizatori pe bază de fier, ruteniu, rodiu, cu adăos de promotori sau activatori specifici, care pot fi depuși sau nedepuși pe suport, și care sunt utilizati în reactoare în strat fix, fluidizat sau sub formă de pastă, la temperaturi nu mai mari de 350°C, presiuni nu mai mari de 50 at, la care produsul de reacție poate fi format din hidrocarburi gazoase, sau lichide, cu o distribuție a atomilor de carbon foarte diversă ;

– catalizatori bifuncționali obținuți prin cuplarea catalizatorilor enumerate mai sus, cu un catalizator pe bază de alumino-silicat, propriu reacției de cracare sau de tip ZSM-5, care sunt, de asemenea, utilizati în reactoare în strat fix, fluidizat sau sub formă de pastă la temperaturi de pînă la 400°C, presiuni pînă la 80 at în care produsul de reacție este format din hidrocarburi gazoase sau lichide din clasa motorinelor și a benzinelor octanice.

Catalizatorii aparținînd grupei fierului sunt specifici hidrogenării monoxidului de carbon la hidrocarburi lichide, și sunt obținuți prin diferite procedee: cele mai cunoscute sunt procedeele de precipitare, de descompunere, sau de topire, a sărurilor de fier, în vederea obținerii precursorului componentei active din catalizatorul finit și anume: oxid de fier, fier metalic, carburi de fier.

Promotorii componentei active sunt, în general, oxizi ai metalelor alcătuite și alcălino-pămîntoase, în special potasiu care, în general, în aceste procedee se adaugă prin impregnare.

Dezavantajul acestor catalizatori la utilizare, este că nu corespund cerințelor în ceea ce privește rezistența mecanică, durata de viață, și faptul că se dezactivează rapid și total, cînd sunt încălzîji peste temperatură obișnuită de hidrogenare la temperaturi mai mari, de exemplu peste 350°C, în condiții deosebite de exploatare, (scăpări ale temperaturilor în

timpul operării instalației, diferențe și frecvențe reacții exoterme, care pot avea loc la un moment dat în timpul desfășurării procesului).

Se cunosc și procedee de obținere a hidrocarburilor lichide cu un conținut bogat în alfa-olefine prin hidrogenarea monoxidului de carbon în prezența catalizatorilor de oxid de fier, promotați cu potasiu care conțin potasiu într-o proporție de pînă la 10%, și sunt fasonați sub formă de tablete prin adăos de lianti. Procedeul de mai sus prezintă dezavantajul că pe de o parte catalizatorii au o activitate și o selectivitate scăzută în produsul de reacție dorit, datorită adăosului de lianti la tabletarea și, în plus, sunt inferiori în ceea ce privește viață și rezistență mecanică.

Scopul inventiei este obținerea unui catalizator pentru hidrogenarea monoxidului de carbon care să aibă o activitate și selectivitate ridicate, cumulate și cu o rezistență mecanică bună timp îndelungat.

Problema pe care o rezolvă inventia este stabilirea condițiilor optime de obținere a catalizatorului astfel, încît să se realizeze scopul propus.

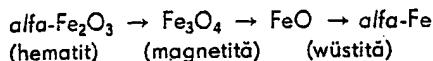
Procedeul, conform inventiei, înălțură aceste dezavantaje prin aceea că se prepară un catalizator fasonat sub formă unor extrudate foarte rezistente, fără adăos de lianti, folosind numai alfa- $Fe_2O_3$ , care se obține la rîndul lui prin transformarea alfa- $FeOOH$ , la temperaturi de 180...210°C, în autoclave cu agitare, în sistem solid în suspensie la volum constant și la o presiune a vaporilor de apă de 16...20 at, corespunzătoare temperaturii de lucru, care se amestecă cu carbonat de potasiu cristalin și cu apă formîndu-se o pastă plastică, extrudabilă, care se supune înainte de extrudere unei malaxări intense, executată pe o durată de timp de minimum 30...60 min și care împrimă catalizatorului extins o rezistență mecanică remarcabilă.

În continuare, se dau 3 exemple de realizare a inventiei.

**Exemplul 1.** Un catalizator care conține 65,77% procente în greutate Fe și 1,5% procente în greutate potasiu se obține prin extruderea unei paste plastice cu umiditate de 18...20% procente în greutate, formată din pulbere de alfa- $Fe_2O_3$  cu o granulație în jur de 100  $\mu$ , obținută prin tehnologia de descompunere hidrotermală a alfa- $FeOOH$ , precipitat industrial carbonat cristalin și apă. Catalizatorul preparat în acest fel, într-o cantitate calculată pentru un vo-

lum, care să ocupe zona izotermă a unui reactor de laborator, care are diametrul de  $D=25$  mm și o înălțime de  $L=500$  mm, este supus unor tratamente de activare, de formare a adevărătoarei componente active, în conformitate cu reacțiile de transformare descrise mai jos.

În prima etapă așa-numita reacție de reducere :

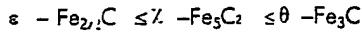


are loc în atmosferă de hidrogen gazos, la temperaturi de pînă la  $350^\circ\text{C}$ , la o ușoară presiune de 3...5 at, timp de 10...12 h. Hidrogenul gazos trebuie să fie pur (99,9%), uscat și să nu conțină sulf mai mult de 0,002 ppm/Nm<sup>3</sup> gaz alimentat și se aduce în contact cu catalizatorul în mod progresiv. Viteza volumară a acestuia variază între 400 și 1000 h<sup>-1</sup>. Durata de reducere, în general, depinde de temperatura de reducere, de viteza volumară a curgerii gazului, astfel :

Durată reducerii (h)	Temperatură stratului de catalizator (°C)	Viteza volumară a H <sub>2</sub> (h <sup>-1</sup> )
10	400	800
15	360	600
20	330	600

În forma sa redusă catalizatorii sunt un amestec de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> și Fe metalic activ, începînd cu un grad de reducere de 40...60%, cînd se consideră această etapă terminată. O a doua etapă de activare este așa-numita reacție de carburare, cînd o parte a fierului metalic se transformă în carburi care concură și ele ca fază activă în reacția de sinteză. Aceste carburi trebuie să fie labile deoarece se admite existența lor numai ca acceptori intermediari de carbon; CO adsorbit pe metal își slăbește legătura C=O, formează mai întîi legătura cu centrul activat de pe suprafața catalizatorului, care ulterior cu H<sub>2</sub> adsorbit sau difuzat în metal se leagă, acceptînd carbonul carburii sub formă de radical ex. -OH-, -CH<sub>2</sub>- sau CH<sub>3</sub>-.

Ordinea stabilității carburilor este :



Etapa de carburare are loc la temperaturi de  $260^\circ\text{C}$  și presiuni de 20 at și viteze volumare de 500...700 h<sup>-1</sup>. Durata carburării este 8...12 h; carburarea are loc în prezență de gaz de sinteză.

O a treia etapă de formare a catalizatorului este acea perioadă de început a procesului de hidrogenare, care după cum s-a dedus experimental poate dura și 30 h, pînă la stabilizarea catalizatorului pe palier maxim de activitate și selectivitate. Lungimea acestui palier este măsura unui catalizator stabil și selectiv în reacția de hidrogenare a CO la hidrocărbi lichide.

La trecerea peste catalizatorul astfel format a unui amestec de CO+H<sub>2</sub>, în raport de 1:1 (molar) la temperaturi de  $280\text{--}320^\circ\text{C}$  și presiuni de 20...25 at, cu viteze volumare de 600...1000 h<sup>-1</sup>, conversia CO în produse utile a crescut la 80...82% pe palierul maxim de activitate și selectivitate și s-a menținut timp de 500 h de funcționare fără regenerarea și reactivarea catalizatorului. Randamentul în hidrocărbi totale este de 182,50 g/Nm<sup>3</sup>, iar conținutul în alfa-olefine a variat între 50 și 55% g în C<sub>5</sub>++.

**Exemplul 2.** La o cantitate calculată de 200 g alfa-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obținut prin tratament hidrotermal care a fost în prealabil măcinat pentru atingerea dimensiunilor necesare obținerii unei omogenizări foarte bune (100 $\mu$ ) se adaugă o cantitate de 10 g carbonat de potasiu cristalin și se efectuează o amestecare uscată timp de 30 min. După trecerea acestui timp se începe adăugarea de apă pentru obținerea „pastei” plastice, umede pentru fasonare. Adaosul de apă se face treptat, sub malaxare puternică timp de 60 min. După trecerea acestui timp se efectuează extruderea. Extrudatele obținute se usucă și se calcinează, ele au un conținut de 63,07% Fe și 2,10% K.

**Exemplul 3.** În condițiile exemplului 1 și 2 s-a preparat un catalizator care conține 53,02% Fe și 4,75% K, peste care s-a trecut un amestec de CO+H<sub>2</sub>, de compozitie CO : H<sub>2</sub> = 1,1 : 0,9. În aceleși condiții de tratare s-au obținut conversii de 85...88% pentru CO pe pa-

lier maxim de activitate și selectivitate. Conținutul în alfa-olefine a fost de 45...55% în C<sub>5+</sub> pentru o cantitate de 180 g hidrocarburi total/Nm<sup>3</sup> gaz alimentat.

Procedeu, conform invenției, prezintă următoarele avantaje :

- fiind compus numai din alfa-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, adevărata componentă activă a catalizatorului, și din potasiu, promotorul specific, în proporție de pînă la 4%, catalizator rezistent mecanic are o activitate și o selectivitate mărită pe o perioadă de timp care a depășit 500 h de funcționare continuă, fără reactivare sau regenerarea acestuia;

- realizează o economie energetică în fluxul de fabricație a catalizatorului prin aceea că înlocuiește faza de obținere clasică a oxizilor de fier prin calcinarea hidroxizilor corespunzători cu obținerea lor hidrotermală;

- carbonatul de potasiu necesar în promovare, se folosește ca liant pentru formarea pastei plastice nemaiînd necesar adăosul de alte substanțe pentru plastifiere care diminuează proporțional activitatea și selectivitatea catalizatorului :

- catalizatorul fiind format numai din alfa-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovat cu K este practic depozitul inepuizabil de formare în timpul reacției a adevărătei componente active prin regenerări și reactivări continue;

- nu necesită utilaje speciale, fluxul tehnologic de preparare putîndu-se efectua în utilaje existente în instalații industriale de preparare a unor astfel de tipuri de catalizatori din țară.

### Revendicare

Procedeu de obținere a unui catalizator specific hidrogenării monoxidului de carbon la hidrocarburi lichide cu un conținut bogat în alfa-olefine, conținind un precursor al componentei active de tip alfa-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, în proporție de 95...98%, un compus al potasiului utilizat ca promotor și apă într-o cantitate suficientă obținerei unei paste care se extrude, se usucă, se calcinează și se activează, caracterizat prin aceea că, în scopul măririi stabilității în timp a componentei active, a creșterii activității și selectivității catalitice pentru alfa-olefine, folosește numai alfa-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obținut la rîndul său prin descompunerea hidrotermală a alfa-FeOOH la temperaturi de 180...210°C, în autoclave cu agitare în sistem solid, în suspensie, la vacum constant și la o presiune a vaporilor de apă de 16...20 at, corespunzătoare temperaturii de lucru, care se amestecă cu carbonat de potasiu cristalin și cu apă, formîndu-se o pastă care se supune înainte de extrudere unei malaxări intense, executată pe o durată de timp de minimum 30...60 min și care împrimă o rezistență mecanică bună, fără a mai necesita adăos de alți plastifianti sau lianji la fasonare.

### (56) Referințe bibliografice

Brevet România nr. 58613  
Brevete S.U.A. nr. 4544671, 4544672,  
4518707

*Kneading*  
(ulterior)  
Abstract

Şef serviciu : ing. Voicu Alexandra

Examinator : chim. Stefan Radica

STATE OFFICE ON  
INVENTIONS AND  
TRADEMARKS  
COLLECTION – RO  
No. of invention 67765

ROMANIA	PATENT OF INVENTION <sup>(19)</sup> RO <sup>(11)</sup> 100113	
<b>(12) DESCRIPTION OF INVENTION</b>		
<p>(21) Patent application no.: 131071</p> <p>(22) Date of filing: 18-12-87</p> <p>(61) Complement to invention patent no.:</p> <p>(45) Date of publication: 21-03-91</p> <hr/> <p>(86) International application (PCT): no.: date:</p> <p>(87) Publication of international application: no.: date:</p> <p>(89)</p>		<p>(51) Int. Cl.<sup>4</sup>: B 01 J 23/78; B 01 J 27/232; B01 J 35/02// C 07 C 1 04</p> <hr/> <p>(30) Priority</p> <p>(32) Date:</p> <p>(33) Country:</p> <p>(31) Certificate no.:</p>

(71) Applicant: Institutul Central de Chimie – Institutul de Energetică Chimică și Biochimică Bucarest

(73) Proprietor: Combinatul Chimic, Craiova

(72) Inventors: chem. Ciobanu Cormelia, ing. Teodorescu Cristian, chem. Ilie Ioana, ing. Zamfirescu Elena, ing. Geiculescu Oit Emil, ing. Milea Aurel, ing. Pop Grigore, ing. Muscă Gavril, ing. Pop Oliviu, Bucarest

(54) **Process for obtaining a specific catalyst of hydrogenation of carbon monoxide to liquid hydrocarbons rich in *alpha*-olefins**

(57) **Abstract**

<p>The invention relates to a process for obtaining a specific catalyst for hydrogenation of carbon monoxide to liquid hydrocarbons of high <i>alpha</i>-olefins content, which utilizes only <i>alpha</i>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtained by hydrothermic decomposition of <i>alpha</i>-FeOOH at temperatures in the 180 ... 210°C range in an autoclave with stirring, in a</p>	<p>system of solid in suspension at constant volume and 16...18 <i>at.</i> water vapor pressure corresponding to the working temperature, and which, together with crystalline potassium carbonate and water, forms a plastic extrudable paste which, prior to extrusion, is subjected to intense kneading for at least 30...60 minutes.</p>
--	--

The invention relates to a process for obtaining a specific catalyst for selective hydrogenation of carbon monoxide to liquid hydrocarbons of high *alpha*-olefins content.

It is known that in the synthesis of liquid hydrocarbons by hydrogenation of carbon monoxide (known as the Fischer-Tropsch reaction) the catalyst plays a particularly important role in obtaining given reaction products at given purities, and also in respect of the manner in which the reaction unfolds, and process particulars.

Classical catalysts are known, specific to the Fischer-Tropsch reaction, which may be classified, in principle, into two main groups as follows:

- catalysts based on iron, ruthenium, rhodium, with additions of specific promoters or activators, whether or not carried on a support, and which are used in reactors in a fixed or fluidized bed or in the form of a paste, at temperatures not exceeding 350°C and pressures not exceeding 50 *at.*, whose reaction product can consist of gaseous or liquid hydrocarbons, of greatly varying distributions of number of carbons;

- bifunctional catalysts, obtained by combining the above catalysts with a catalyst based on alumino-silicate typical for cracking reactions or of ZSM-5 type, which are likewise used in reactors in a fixed or fluidized bed or in paste form at temperatures up to 400°C and pressures up to 80 *at.*, the reaction products being gaseous hydrocarbons, or liquid ones of the diesel and octane-grade gasoline class.

The catalysts belonging to the iron group are specific for hydrogenation of carbon monoxide to liquid hydrocarbons, and are obtained by various processes; the best known are processes involving precipitation, decomposition or fusion of salts of iron so as to obtain the precursor of the active component of the final catalyst *viz.* iron oxide, iron metal, iron carbides.

Promoters of the active component are generally oxygenated compounds of alkali metals and alkaline-earth metals, especially potassium which, in general, in these procedures are added by impregnation.

Disadvantages of such catalysts in use, are that they do not meet requirements as regards mechanical stability and life span, and the fact that they are rapidly and completely deactivated when heated above the habitual temperature of hydrogenation, to higher temperatures e.g. 350°C, in conditions as may occur in practice

(runaway temperatures during operation of the installation, various exothermal reactions as can frequently occur in the course of the process).

Also known are processes for obtaining liquid hydrocarbons rich in *alpha*-olefins by hydrogenation of carbon monoxide in the presence of catalysts based on iron oxide promoted with potassium, which contain potassium in maximally 10 % ratio and are shaped into tablets by incorporation of a binder. Here the disadvantage is that, firstly, the catalysts have diminished activity and selectivity towards the desired reaction product due to the incorporation of the binder and, secondly, they are inferior as regards mechanical stability.

The purpose of the invention is to obtain a catalyst for hydrogenation of carbon monoxide having elevated activity and selectivity plus good mechanical stability over a prolonged period.

The task to be solved by the invention is the establishing of optimum conditions for obtaining such a catalyst as will allow the proposed aim to be realized.

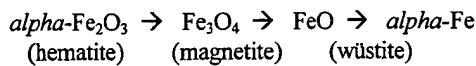
The process according to the invention sidesteps the said disadvantages by preparing a catalyst in the form of a highly resistant extrudate without incorporation of binders and using only *alpha*-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which in its turn is obtained by transformation of *alpha*-FeOOH at temperatures in the 180...210°C range, in an autoclave with agitation, in a system of a solid in suspension at constant volume and under 16...20 *at.* water vapor pressure corresponding to the working temperature, and which is mixed with crystalline potassium carbonate and water, creating a plastic paste that can be extruded and which is subjected, prior to extrusion, to intensive kneading, executed during at least 30...60 minutes, thereby lending the extruded catalyst a remarkable mechanical stability.

There now follow 3 examples of execution of the invention.

**Example 1.** A catalyst containing 65.77 weight % of Fe and 1.5 weight % of potassium is obtained by extrusion of a plastic paste of 18...20 weight % humidity content, having been composed from a powder of *alpha*-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of particle size around 100  $\mu$  obtained by a technology of hydrothermal decomposition of *alpha*-FeOOH, an industrial precipitate of crystalline carbonate, and water. The catalyst thus prepared, in an amount

calculated for a volume to occupy the isothermal zone of a laboratory reactor, of  $\phi = 25$  mm diameter and  $L = 500$  mm height, is subjected to an activation treatment to create an actual active composition, according to the transformation reactions described below.

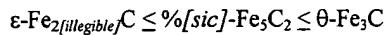
In the first stage the so-called reaction of reduction:



takes place in an atmosphere of hydrogen gas, at temperatures up to 350°C, under moderate pressures of 3...5 *at.*, during 10...12 hours. The hydrogen gas must be pure (99.9 %), dried, and must not contain more sulfur than 0.0002 ppm/Nm<sup>3</sup> [*sic*] of feed gas; it is brought into contact with the catalyst in progressing fashion. Its space velocity varies between 400 and 1000  $\text{h}^{-1}$ . The duration of the reduction depends in general on the temperature of reduction and the space velocity of the gas flow, as follows:

	Duration of reduction (h)	Temperature of catalyst layer (°C)	Space velocity of H <sub>2</sub> (h <sup>-1</sup> )	
	10	400	800	
	15	360	600	
	20	330	600	

In their reduced form the catalysts are a mixture of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe metal, activated, beginning with a degree of reduction of 40...60 %, when this stage is considered terminated. The second stage of activation is the so-called carbidization reaction when part of the iron metal is transformed into carbides which also contribute as an active phase in the reaction of synthesis. These carbides must be labile because their existence is only admitted as intermediate acceptors of carbon [*probably "carbon acceptance intermediates" is meant*]; CO adsorbed on the metal has its C=O bond weakened, with a bond being initially formed with the activated center on the surface of the catalyst, which thereafter, with H<sub>2</sub> adsorbed onto or diffused into the metal, engages in a bond accepting the carbon of the carbide in the form of a radical e.g. -OH- [*sic*], -CH<sub>2</sub>- or CH<sub>3</sub>- . The order of stabilities of the carbides is as follows:



The carbidization stage takes place at temperatures around 260°C, pressures around 20 *at.* and space velocities in the 500...700  $\text{h}^{-1}$  range. The duration of the carbidization is 8...12 h; the carbidization takes place in the presence of synthesis gas.

The third stage of formation of catalyst is that period of beginning of the hydrogenation process which, according to what has been experimentally deduced, may last as long as 30 h, until the catalyst stabilizes at its maximum level of activity and selectivity. The length of this level is the yardstick for a catalyst as to stability and selectivity in the reaction of hydrogenation of CO to liquid hydrocarbons.

When passing a mixture of CO + H<sub>2</sub> in 1:1 ratio (molar) over the thus prepared catalyst at temperatures in the 280...320°C range, pressures in the 20...25 *at.* range and space velocities in the 600...1000  $\text{h}^{-1}$  range, the conversion of CO to useful products rose to 80...82 %, the maximum level of activity and selectivity, which was maintained during 500 h of operation without regeneration or re-activation of catalyst. The total yield of hydrocarbons was 182.50 g/Nm<sup>3</sup>, while the content of alpha-olefins varied between 50 and 55 % g in C<sub>5+</sub>. [*sic*]

**Example 2.** To a calculated amount of 200 g of alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtained by hydrothermal treatment and having been comminuted so as to attain the dimensions necessary for obtaining very good uniformity (100  $\mu$ ) there are added 10 g of crystalline potassium carbonate, with dry blending for 30 minutes. After that period, addition of water is started in order to get a plastic paste, sufficiently wet for being put into shapes. The addition of water is done in gradual fashion, with vigorous kneading, during 60 minutes. Thereafter the obtained paste is extruded. The obtained extrudates are dried and calcined: they contain 63.07 % of Fe and 2.10 % of K.

**Example 3.** In the conditions of examples 1 and 2 a catalyst was prepared containing 53.02 % Fe and 4.75 % K, and over this catalyst there was passed a mixture of CO + H<sub>2</sub>, of composition CO : H<sub>2</sub> = 1.1 : 0.9. Under those same conditions of treatment a conversion of 85...88 % was attained referred to CO, at the maximum level of activity and selectivity. The content of alpha-olefins was 45...55 % in C<sub>5+</sub> at a quantity of 180 g of total hydrocarbons per Nm<sup>3</sup> of feed gas.

<p>The process according to the invention presents the following advantages:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- being composed only of <i>alpha</i>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the actual active component of the catalyst, and potassium, the specific promotor, in a proportion of up to 4 %, the mechanically stable catalyst has enhanced activity and selectivity over a period exceeding 500 h of continuous operation, without reactivation or regeneration;</li> <li>- energy is saved in the process flow of catalyst production, by the fact that the step of conventional preparation of iron oxides is replaced by calcination <i>[sic]</i> of corresponding hydroxides with their hydrothermal conversion;</li> <li>- the potassium carbonate, necessary as the promotor, serves as a binder to form the plastic paste without the need to add further substances for plastification, which would accordingly reduce the activity and selectivity of the catalyst;</li> <li>- the catalyst, consisting only of <i>alpha</i>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoted by K, is a practically inexhaustible deposit for the forming, during the reaction, of an actual active component by continuous regeneration and re-activation;</li> <li>- no special equipment is required, the technological preparation process flow being realizable in equipment already existing in the country's industrial installations for preparation of such types of catalyst.</li> </ul>	<p><b>Scope of claims</b></p> <p>A process for obtaining a specific catalyst for hydrogenation of carbon monoxide to liquid hydrocarbons of high <i>alpha</i>-olefin content, comprising a precursor of the active component of <i>alpha</i>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> type in 95...98 % proportion, a potassium compound serving as a promotor, and enough water to obtain a paste which can be extruded and is then dried, calcined and activated, characterized in that, in order to improve the stability over time of the active component and to enhance the catalytic activity and selectivity towards <i>alpha</i>-olefins, it employs only <i>alpha</i>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtained in its turn by hydrothermal decomposition of <i>alpha</i>-FeOOH at temperatures of 180...210°C in an autoclave with stirring in a solid system in suspension, at constant volume and at water vapor pressures in the 16..20 <i>at.</i> range corresponding to the working temperature, which is mixed with crystalline potassium carbonate and water, creating a paste which prior to extrusion is subjected to intensive kneading during at least 30..60 minutes, providing good mechanical stability without the need of further additions of plasticizers or binders for shaping.</p> <p><b>(56) Literature references</b></p> <p>Romanian Patent no. 58613 U.S. Patents nos. 4544671, 4544672, 4518707</p>
---	--

Head of service: ing. Voicu Alexandra

Examiner: chem. Stefan Rodica